



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 23 225 A 1**

⑥1 Int. Cl.⁶:
C 08 F 4/02
C 08 F 10/00
C 08 F 4/52
C 08 F 4/48
C 08 F 4/50
// C 08 F 10/02, 10/06

②1 Aktenzeichen: 196 23 225.2
②2 Anmeldetag: 11. 6. 96
④3 Offenlegungstag: 18. 12. 97

DE 196 23 225 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Bidell, Wolfgang, Dr., 67112 Mutterstadt, DE;
Langhauser, Franz, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Fischer, David, Dr., 67161 Gönnsheim, DE; Gregorius,
Heike, Dr., 67056 Ludwigshafen, DE; Kristen, Marc
Oliver, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Hüffer,
Stephan, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Müller,
Patrik, Dr., 67661 Kaiserslautern, DE; Hingmann,
Roland, Dr., 68526 Ladenburg, DE; Schweier,
Günther, Dr., 67159 Friedelsheim, DE

⑤4 Metallocenkatalysatorsysteme mit anorganischen Oxiden als Träger

⑤7 Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis
C₁₂-Alk-1-enen, enthaltend
A) einen anorganischen Träger,
B) mindestens einen Metallocenkomplex,
C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbin-
dung und
D) gegebenenfalls mindestens eine organische Metallverbin-
dung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines Metalls
der III. Hauptgruppe des Periodensystems,
wobei als anorganischer Träger ein anorganisches Oxid
verwendet wird, welches einen pH-Wert von 1 bis 6 und
Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer
Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30%
liegt.

DE 196 23 225 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen, enthaltend

- 5 A) einen anorganischen Träger,
 B) mindestens einen Metallocenkomplex,
 C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung und
 D) gegebenenfalls mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder
 10 eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems,

wobei als anorganischer Träger ein anorganisches Oxid verwendet wird, welches einen pH-Wert von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt.

- 15 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme, die hiernach erhältlichen Polymerisate sowie Folien, Fasern und Formkörper aus diesen Polymerisaten.

- 20 Metallocenkatalysatoren sind Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen ein wirksames Katalysatorsystem ergeben. Sie erlauben die Herstellung neuartiger Polyolefine. Für eine kommerzielle Nutzung solcher Metallocenkatalysatoren in gängigen technischen Verfahren ist gewöhnlich eine Trägerung erforderlich, da hierdurch Polymerisate mit verbesserter Morphologie erhalten werden, wie in der EP-A 294 942 beschrieben. Als Träger werden häufig anorganische oder organische Oxide eingesetzt. Die Produktivität der geträgerten Metallocenkatalysatoren ist noch unbefriedigend.

- 25 Anorganische Oxide, wie beispielsweise Kieselgel (SiO_2), werden auch bei der Propylenpolymerisation mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen verwendet (US-A 4 857 613, US-A 5 288 824). Die dabei erhaltenen Propylenpolymerisate können mit einer recht hohen Produktivität hergestellt werden, sie sind aber meist durch eine breite Molmassenverteilung gekennzeichnet und darüber hinaus weisen sie noch Nachteile wie beispielsweise einen ungleichmäßigen Comonomereinbau auf.

- 30 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen zu entwickeln, die zu Polymerisaten von C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen mit einer engen Molmassenverteilung führen, welche die geschilderten Nachteile nicht aufweisen und die mit hoher Produktivität erhalten werden.

Demgemäß wurden Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen gefunden, die

- 35 A) einen anorganischen Träger,
 B) mindestens einen Metallocenkomplex,
 C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung und
 D) gegebenenfalls mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder
 40 eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems

enthalten,

- wobei als anorganischer Träger ein anorganisches Oxid verwendet wird, welches einen pH-Wert von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt.

- 45 Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen gefunden, ferner die daraus erhaltenen Polymerisate sowie deren Verwendung als Fasern, Folien und Formkörper.

- Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem wird zur Polymerisation von C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen eingesetzt. Als C_2 - bis C_{12} -Alk-1-ene sind Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en sowie Gemische aus diesen C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Homo- oder Copolymerisate des Propylens und des Ethylens, wobei der Anteil an Ethylen oder an Propylen in den Copolymerisaten mindestens 50 mol-% beträgt. Bei den Copolymerisaten des Propylens sind diejenigen bevorzugt, die als weitere Monomere Ethylen oder But-1-en oder deren Mischungen enthalten. Bei den Copolymerisaten des Ethylens handelt es sich insbesondere um solche Copolymerisate, die als weitere Monomere Propylen oder

- 55 But-1-en oder Hex-1-en oder Oct-1-en oder deren Mischungen enthalten. Vorzugsweise werden mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen solche Polymerisate hergestellt, die 50 bis 100 mol-% Propylen,

- 0 bis 50 mol-%, insbesondere 0 bis 30 mol-% Ethylen und
 0 bis 20 mol-%, insbesondere 0 bis 10 mol-% C_4 - bis C_{12} -Alk-1-ene
 60 enthalten.

- Bevorzugt sind auch solche Polymerisate, die 50 bis 100 mol-% Ethylen,
 0 bis 50 mol-%, insbesondere 0 bis 30 mol-% Propylen und
 0 bis 50 mol-%, insbesondere 0 bis 30 mol-% C_4 - bis C_{12} -Alk-1-ene
 65 aufweisen.

Die Summe der mol-% ergibt stets 100.

Die Polymerisation mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme wird bei Temperaturen im Bereich von -50 bis $300^\circ C$, vorzugsweise im Bereich von 0 bis $150^\circ C$, und bei Drücken im Bereich von $0,5$ bis 3000 bar,

vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80 bar, durchgeführt. Bei diesem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren sollen die Verweilzeiten der jeweiligen Reaktionsgemische auf 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere auf 0,7 bis 3,5 Stunden, eingestellt werden. Es können bei der Polymerisation u. a. auch Antistatika sowie Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, mitverwendet werden.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Suspension, in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase, wobei die gerührte Gasphase bevorzugt ist.

Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u. a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann (Reaktorkaskade).

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten als Komponente A) einen anorganischen Träger. Als anorganische Träger wird dabei ein anorganisches Oxid verwendet, welches einen pH-Wert, ermittelt nach S.R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York [1977], Seite 130ff, von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt. Bevorzugt werden dabei insbesondere solche anorganischen Oxide eingesetzt, deren pH-Wert, d. h. deren negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration, im Bereich von 2 bis 5,5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 5 zu finden ist. Weiterhin werden als anorganische Träger insbesondere solche anorganischen Oxide verwendet, die Hohlräume und Kanäle aufweisen, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel 8 bis 30%, bevorzugt 10 bis 30% und besonders bevorzugt 15 bis 25%, beträgt.

Es werden als anorganische Träger insbesondere auch solche anorganischen Oxide verwendet, die einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 μm , insbesondere von 20 bis 90 μm , und einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 5 μm , aufweisen. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich dabei um poröse, granuläre Partikel. Die Primärpartikel weisen Poren mit einem Durchmesser von insbesondere 1 bis 1000 Å auf. Weiterhin sind die erfindungsgemäß zu verwendenden anorganischen Oxide u. a. auch noch dadurch charakterisiert, daß sie über Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 15 μm , verfügen. Die anorganischen Oxide weisen ferner insbesondere noch ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm^3/g , bevorzugt von 1,0 bis 5,0 cm^3/g , und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 100 bis 500 m^2/g , auf.

Aufgrund der in den feinteiligen anorganischen Oxiden vorhandenen Hohlräume und Kanäle liegt im Trägermaterial eine deutlich verbesserte Verteilung der Katalysatoraktivkomponenten vor. Die sauren Zentren auf der Oberfläche des anorganischen Oxids bewirken zusätzlich eine homogene Beladung mit den Katalysatorbestandteilen. Darüber hinaus wirkt sich ein derart mit Hohlräumen und Kanälen durchzogenes Material positiv auf die diffusionskontrollierte Versorgung mit Monomeren und Cokatalysatoren und damit auch auf die Polymerisationskinetik aus.

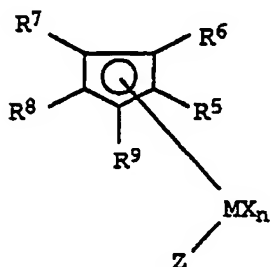
Ein solches feinteiliges anorganisches Oxid ist u. a. erhältlich durch Sprühtrocknen von vermahlenden, entsprechend gesiebten Hydrogelen, welche hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt werden. Während der Sprühtrocknung kann der benötigte pH-Wert von 1 bis 6 auch durch die Verwendung entsprechend saurer Primärpartikelsuspensionen eingestellt werden. Ein solches feinteiliges anorganisches Oxid ist aber auch im Handel erhältlich.

Bevorzugte anorganische Träger sind insbesondere Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems. Als ganz bevorzugtes anorganisches Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat auch Kieselgel (SiO_2) verwendet, wobei dieses insbesondere durch Sprühtrocknung erhalten werden kann.

Als Komponente A) können auch sogenannte Cogeale, d. h. Gemische von mindestens zwei verschiedenen anorganischen Oxiden, eingesetzt werden.

Es werden vorzugsweise pro Gramm Träger, d. h. der Komponente A), 0,1 bis 10000 μmol , insbesondere 5 bis 200 μmol des Metallocenkomplexes, d. h. der Komponente B) eingesetzt.

Als Komponente B) enthält das erfindungsgemäße Katalysatorsystem mindestens einen oder mehrere Metallocenkomplexe. Als Metallocenkomplexe eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel IV



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-\text{OR}^{10}$ oder $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

R^{10} und R^{11} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils

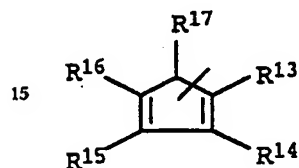
1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und

6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

- 5 R^5 bis R^9 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können oder $Si(R^{12})_3$ mit

R^{12} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl,

- 10 Z für X oder



- 20 steht,

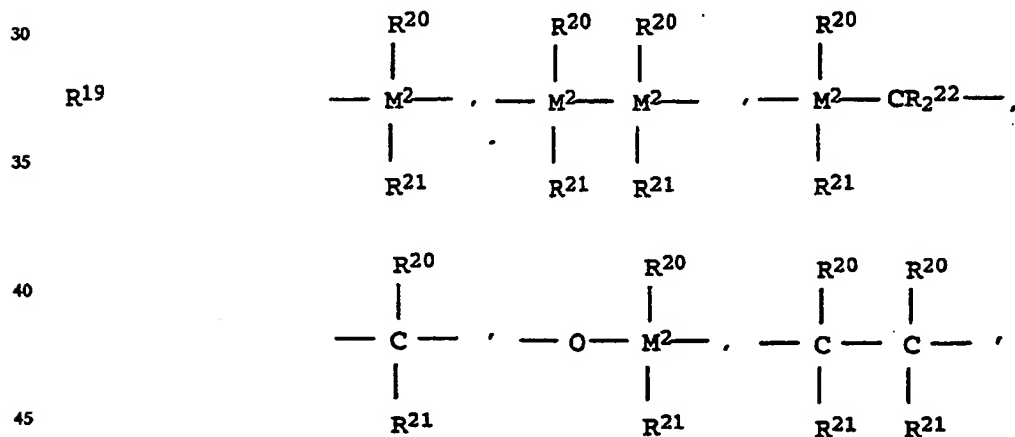
wobei die Reste

R^{13} bis R^{17} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen

- 25 können, oder $Si(R^{18})_3$ mit

R^{18} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R^8 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-R^{19}-A-$ bilden, in der



$= BR^{20}$, $= AIR^{20}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$, $= NR^{20}$, $= CO$, $= PR^{20}$ oder $= P(O)R^{20}$ ist,

wobei

- 50 R^{20} , R^{21} und R^{22} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_6 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

- 55 M^2 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A $-O-$, $-S-$, $>NR^{23}$ oder $>PR^{23}$ bedeuten,

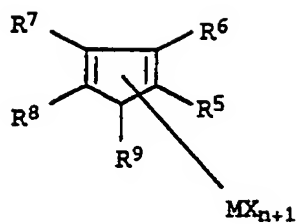
mit

R^{23} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{24})_3$,

- 60 R^{24} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl

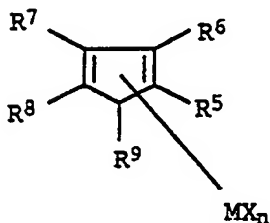
oder wobei die Reste R^5 und R^{16} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{19}-$ bilden.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel IV sind



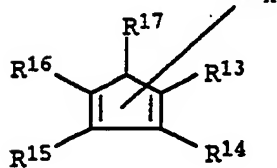
IVa,

5



IVb,

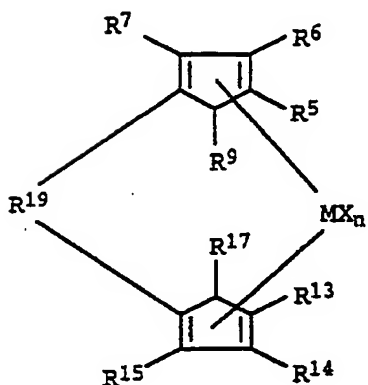
10



15

20

25

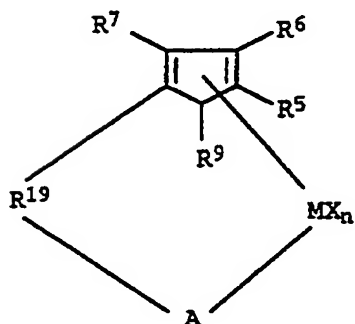


IVc und

30

35

40



IVd

45

50

55

bevorzugt.

Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Von den Verbindungen der Formel IVa sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

60

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

n die Zahl 2 und

R⁵ bis R⁹ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel IVb sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

65

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

n die Zahl 2,

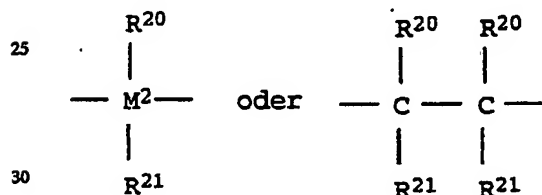
R^5 bis R^9 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder $Si(R^{12})_3$,
 R^{13} bis R^{17} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder $Si(R^{18})_3$
 bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel IVb geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

5 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u. a.:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 10 Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und
 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel IVc sind diejenigen besonders geeignet, in denen
 R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen stehen,
 15 R^9 und R^{17} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,
 R^6 , R^7 , R^{14} und R^{15} die Bedeutung
 R^7 und R^{15} C_1 - bis C_4 -Alkyl
 R^6 und R^{14} Wasserstoff
 haben oder zwei benachbarte Reste R^6 und R^7 sowie R^{14} und R^{15} gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende
 20 cyclische Gruppen stehen,
 R^{19} für



steht,

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

35 X für Chlor, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u. a.:

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 40 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 45 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 50 Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 55 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid, und
 Diphenylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid
 60 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

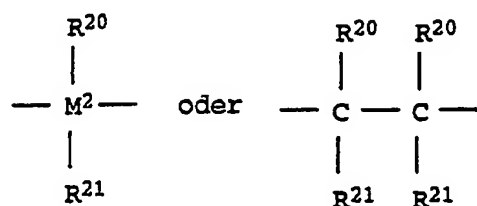
Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u. a.:

Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid und
 65 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethyl-
 zirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel IVd sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen
 M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

R¹⁹ für



steht,

A für ---O--- , ---S--- , $>\text{NR}^{23}$

und

R⁵ bis R⁷ und R⁹ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Si(R¹²)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

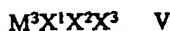
Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u. a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359—370 beschrieben.

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Als Komponente C) enthält das erfindungsgemäße Katalysatorsystem eine metalloceniumionenbildende Verbindung.

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewis-sauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel V



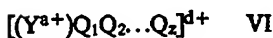
bevorzugt, in der

M³ ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X¹, X² und X³ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel V, in der X¹, X² und X³ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewis-sauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel VI



geeignet, in denen

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet, Q₁ bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₂- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen,

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

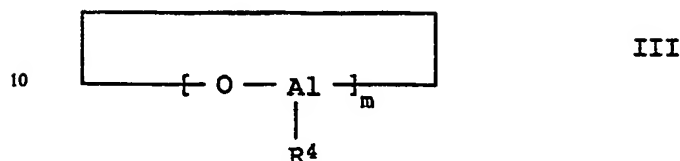
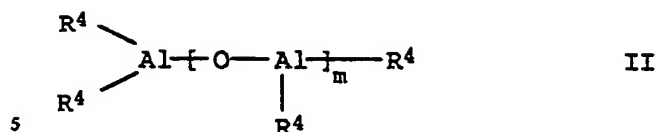
d der Differenz a—z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dime-thylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge an metalloceniumionenbildenden Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex IV.

Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung C) sind offenkettige oder cyclische Alumox-anverbindungen der allgemeinen Formel II oder III



wobei R⁴ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 284 708 und der US A 4,794,096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe (Komponente B) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen (Komponente C) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

Weiterhin können als Komponente C) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10 : 1 bis 10⁶ : 1, insbesondere im Bereich von 10 : 1 bis 10⁴ : 1, liegt.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann als Komponente D) gegebenenfalls noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel I



in der M¹ ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d. h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R² und R³ Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r + s + t der Wertigkeit von M¹ entspricht, enthalten.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen M¹ Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R¹ bis R³ für C₁- bis C₁₀-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel I sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

Wenn die Komponente D) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer Menge von 800 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 500 : 1 bis 50 : 1 (molares Verhältnis von M¹ aus I zu Übergangsmetall M aus IV) im Katalysatorsystem enthalten.

Die Komponenten A), B), C) und gegebenenfalls D) werden zusammen als erfindungsgemäßes Katalysatorsystem verwendet.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen, die sich u. a. durch eine enge Molmassenverteilung und sehr geringe xylollösliche Anteile auszeichnen. Aufgrund der sehr niedrigen xylollöslichen Anteile lassen sich die ebenfalls erfindungsgemäßen Polymerisate von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen insbesondere als Verpackungsmaterialien im Lebensmittelbereich einsetzen.

Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren, in welchem die beschriebenen Katalysatorsysteme verwendet werden, ist u. a. durch einen relativ geringen verfahrenstechnischen Aufwand und durch eine hohe Produktivität

gekennzeichnet. Die daraus erhaltenen Polymerisate von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen können insbesondere zu Fasern, Folien und Formkörper verarbeitet werden.

Beispiele

Vergleichsbeispiel A

5

I. Herstellung des Trägermaterials

20 g Kieselgel (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 280 m²/g; Porenvolumen: 1,7 cm³/g; Volumenanteile von Hohlräumen und Kanälen am Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 7,0) wurden im Vakuum 8 Stunden lang bei 180°C dehydratisiert, danach in 250 ml Toluol suspendiert und anschließend mit 160 ml 1,53 molares Methylalumoxan (Firma Witco) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 12 Stunden wurde das mit Methylalumoxan desaktivierte Kieselgel abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 27,9 g mit Kieselgel geträgertes Methylalumoxan. 15

II. Trägerung des Katalysators

4,9 g des unter I. erhaltenen, mit Methylalumoxan desaktivierten Kieselgels wurden zu einer Mischung von 28 mg Bis-[3,3'-(2-Methyl-benzof[e]indenyl)]dimethylsilandylzirkoniumdichlorid, 6,3 ml 1,53 molare Methylalumoxanlösung (in Toluol, Firma Witco) und 22 ml Toluol langsam zugegeben. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel langsam und kontrolliert bis Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Die Ausbeute am geträgerten Katalysator betrug 5,0 g. 20

III. Polymerisation von Propylen

25

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Autoklaven wurden nacheinander 50 g Polypropylen-grieß und 10 ml Triisobutylaluminium (2 molar in einer Heptanlösung) gegeben und 15 Minuten lang gerührt. Anschließend befüllte man den Reaktor im Stickstoffgegenstrom mit 670 mg des in II. erhaltenen geträgerten Katalysators. Der Reaktor wurde zunächst wieder verschlossen und danach erneut bei einer Rührdrehzahl von 350 Umdrehungen/Minute bei Raumtemperatur mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Nach 30 Minuten Vorpolymerisation wurde zunächst die Temperatur auf 65°C erhöht, wobei der Reaktorinnendruck stufenweise durch automatische Druckregelung bis zu einem Enddruck von 25 bar erhöht wurde. Anschließend wurde 90 Minuten lang bei automatischer Propylengasregelung (25 bar) in der Gasphase bei 65°C polymerisiert. Nach beendeter Polymerisation wurde 10 Minuten lang auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Polymerisat im Stickstoffstrom ausgetragen. Man erhielt 340 g Polypropylen-grieß, was einer Produktivität von 650 g Polypropylen/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Daten des Polymerisats sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelistet. 30 35

Die Bestimmung des Teilchendurchmessers des Trägers erfolgte durch Coulter-Counter-Analyse (Korngrößenverteilung der Trägerpartikel), die des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche durch Stickstoff-Absorption nach DIN 66 131 oder durch Quecksilber-Porosimetrie nach DIN 66 133. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße der Primärpartikel, des Durchmessers der Hohlräume und Kanäle sowie deren makroskopischer Volumenanteil geschah mit der Hilfe der Scanning Electron Mikroskopy (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. der Electron Probe Micro Analysis (Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse) jeweils an Kornoberflächen und an Kornquerschnitten des Trägers. Der pH-Wert des Trägers wurde nach S.R. Morrison "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York [1977], Seite 130ff, ermittelt. 40 45

Vergleichsbeispiel B

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines granulären, sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 320 m²/g; Porenvolumen: 1,75 cm³/g; Volumenanteile von Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: < 5%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 830 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1360 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 1050 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet. 50 55

Beispiel 1

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels mit einem erhöhten Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 445 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1500 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2200 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet. 60 65

Beispiel 2

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines

sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 μm ; spezifische Oberfläche: 325 m^2/g ; Porenvolumen: 1,50 cm^3/g ; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,0) hergestellt. 445 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1655 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2400 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Beispiel 3

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 μm ; spezifische Oberfläche: 310 m^2/g ; Porenvolumen: 1,60 cm^3/g ; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 4,5) hergestellt. 410 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1620 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2550 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Beispiel 4

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 μm , spezifische Oberfläche: 315 m^2/g ; Porenvolumen: 1,50 cm^3/g ; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 8%; pH-Wert: 5,0) hergestellt. 565 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1580 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 1580 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Beispiel 5

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 μm , spezifische Oberfläche: 325 m^2/g ; Porenvolumen: 1,50 cm^3/g ; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 24%; pH-Wert: 5,0) hergestellt. 395 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1650 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2700 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Vergleichsbeispiel C

I. Herstellung des Trägermaterials

12,1 g Kieselgel (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 μm ; spezifische Oberfläche: 280 m^2/g ; Porenvolumen: 1,56 cm^3/g ; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 7,0) wurden in 90 ml Heptan suspendiert und auf 20°C thermostatisiert. Innerhalb von 90 Minuten wurden 33,9 ml einer 1 molaren Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in Heptan zugegeben, wobei eine Temperatur von 4000 nicht überschritten wurde. Nach Beendigung der TMA-Zugabe wurde weitere 4 Stunden lang gerührt. Die Suspension wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 ml Heptan gewaschen. Nach dem Trocknen bei 50°C verblieb der modifizierte Träger als rieselfähiges Pulver.

II. Trägerung des Katalysators

Zu einer Lösung von 131,3 mg Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid in 56 ml 1,53 molarer Methylalumoxan-Lösung in Toluol wurde bei 20°C nach 20minütigem Rühren 12,6 g des nach I. modifizierten Trägers gegeben und weitere 45 Minuten lang gerührt. Danach wurde abfiltriert und anschließend zweimal mit Heptan gewaschen. Nach der Trocknung bei 50°C erhielt man 15,1 g des geträgerten Katalysators als rieselfähiges Pulver.

III. Polymerisation von Ethylen

In einen gerührten 10-Liter-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 4,5 Liter iso-Butan und 80 mg/Liter n-Butyl-Lithium vorgelegt. Dann wurden 365 mg des aus II. erhaltenen geträgerten Katalysators mit weiteren 0,5 Liter iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 Minuten wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Es fielen 1660 g Polymerisat in Form eines gut rieselfähigen Grießes an. Die entsprechenden Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Beispiel 6

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel C verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 μm ; spezifische Oberfläche: 325 m^2/g ; Porenvolumen: 1,50 cm^3/g ; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt.

265 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 1600 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 4000 g Polyethylen (PE)/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Beispiel 7

5

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel C verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 305 m²/g; Porenvolumen: 1,48 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 215 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 1500 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 4600 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

10

Vergleichsbeispiel D

15

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel C verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines granulären Kieselgels (Teilchendurchmesser: 50 µm; spezifische Oberfläche: 320 m²/g; Porenvolumen: 1,75 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: < 5%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 440 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 1440 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2150 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

20

Vergleichsbeispiel E

I. Trägerung des Katalysators

25

5 g Aluminiumoxid mit einem pH-Wert von 7,5, einem Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel von < 1,0% und einem Aktivitätswert von 1 wurden langsam zu einer 1,53 molaren Lösung von Methylalumoxan (Firma Witco) in 80 ml Toluol bei 0°C zugegeben. Nach 12 Stunden wurde das Aluminiumoxid abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Toluol gewaschen und direkt zu einer Mischung von 28,5 mg Bis-[3,3'-(2-methylbenzo[e]indeny)]-dimethylsilandiytzirkoniumdichlorid, 6,5 ml einer 1,53 molaren Lösung von Methylalumoxan in Toluol und 25 ml Toluol langsam hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel langsam und kontrolliert bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Man erhielt 5,1 g eines rieselfähigen Pulvers als geträgerter Katalysator.

30

35

II. Polymerisation von Propylen

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Autoklaven wurden 50 g Polypropylen-grieß vorgelegt. Anschließend wurden nacheinander 4 Liter flüssiges Propylen, 10 ml Triisobutylaluminium (2 molar in Heptan) und 975 mg Katalysator (nach I. erhalten) über eine Schleuse in den Reaktor gegeben. Bei einer Rührerdrehzahl von 350 Umdrehungen/Minute wurde bei Raumtemperatur der Autoklav mit weiteren 3 Liter Propylen befüllt. Anschließend wurde schrittweise die Temperatur auf 65°C erhöht, wobei sich der Innendruck auf 26 bar einstellte. Es wurde 90 Minuten lang 65°C polymerisiert. Nach beendeter Polymerisation wurde 10 Minuten lang auf Atmosphärendruck entspannt und das Polymerisat im Stickstoffatom ausgetragen. Man erhielt 255 g Polypropylen, was einer Produktivität von 140 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht.

40

45

Beispiel 8

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel E verfahren, jedoch wurde der Katalysator auf Basis eines sauren Aluminiumoxids (pH = 4,5; Aktivität: 1, Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel von 15%) hergestellt. 945 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1050 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 700 g PP/Katalysator/Stunde entspricht.

50

Vergleichsbeispiel F

55

I. Herstellung des Trägermaterials

250 g Kieselgel (bei 140°C für 7 Stunden im Vakuum ausgeheizt) wurden in 2000 ml Heptan suspendiert und mit 350 ml einer 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan versetzt. Das Kieselgel wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt den vorbehandelten Träger als rieselfähiges Pulver. Dieser wies einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45 µm, eine spezifische Oberfläche von 320 m²/g, ein Porenvolumen von 1,75 cm³/g, Volumenanteil von Hohlräumen und Kanälen am Gesamtpartikel von < 5,0% und einen pH-Wert von 7,0 auf.

60

II. Trägerung des Katalysators

65

Eine Suspension von 0,5 mmol Dicyclopentadienylzirkondichlorid, 0,5 mmol N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorophenylborat und 5 g nach I. vorbehandeltes Kieselgels in 50 ml Toluol wurde auf 80°C erhitzt und

30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde das Toluol im Vakuum abdestilliert und man erhielt den geträgerten Katalysator als rieselfähiges Pulver.

III. Polymerisation von Ethylen

5 In einen gerührten 10-Liter-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 4,5 Liter iso-Butan und 150 mg Butyl-heptyl-magnesium vorgelegt. Dann wurde 280 mg des nach II. geträgerten Katalysators mit weiteren 0,5 Liter iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 Minuten wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autokla-
10 ven abgebrochen. 160 g Polymerisat fiel in Form eines gut rieselfähigen Grießes an, was einer Produktivität von 370 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Beispiel 9

15 Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sprühgetrockneten Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 68 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 200 g Polymergrieß, was einer
20 Produktivität von 2000 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Vergleichsbeispiel G

25 Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, der geträgerte Katalysator wurde auf Basis eines granulären Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 320 m²/g; Porenvolumen: 1,75 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: < 5%; pH-Wert: 7,0) hergestellt, als Metallocenkomponente wurde jedoch Di-n-butylcyclopentadienylzirkondichlorid verwendet. 66 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 255 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2560 g
30 PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Beispiel 10

35 Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, der geträgerte Katalysator wurde auf Basis eines sprühgetrockneten Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt, als Metallocenkomponente wurde jedoch Di-n-butylcyclopentadienylzirkondichlorid verwendet. 81 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 420 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 3500 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Vergleichsbeispiel H

45 Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, der geträgerte Katalysator wurde auf Basis eines granulären Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 320 m²/g; Porenvolumen: 1,75 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: < 5%; pH-Wert: 7,0) hergestellt, als Metallocenkomponente wurde jedoch Dimethylsilylbis-(1-indenyl)zirkondichlorid verwendet. 75 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 195 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 1700 g
50 PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Beispiel 11

55 Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, der geträgerte Katalysator wurde auf Basis eines sprühgetrockneten Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt, als Metallocenkomponente wurde jedoch Dimethylsilylbis-(1-indenyl)zirkondichlorid verwendet. 72 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 240 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2200 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 1

	Vergleichs- beispiel A	Vergleichs- beispiel B	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Produktivität [g Polymer/g Katalysator/Stunde]	650	1050	2200	2400	2550	1800	2700
Xylollöslicher Anteil) [Gew.-%]	0,5	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3
Schmelzflußindex **) [g/10 min]	5,9	4,7	4,8	4,2	6,0	4,8	4,9
Volumenanteil an Hohl- räumen und Kanälen innerhalb der Gesamt- partikel [%]	15	<5	15	15	15	8	24
pH-Wert des anorganischen Oxids	7,0	5,5	5,5	5,0	4,5	5,0	5,0
Molmassenverteilung [M _w /M _n] ***)	2,1	2,1	1,8	1,9	1,9	1,8	1,8

*) ermittelt nach DIN ISO 1873

**) nach DIN ISO 1133, bzw. ASTM D 1238, bei 230°C und 2,16 kg

***) ermittelt durch Gelchromatographie

Tabelle 2

	Vergleichs- beispiel C	Beispiel 6	Beispiel 7	Vergleichs- beispiel D	Vergleichs- beispiel E	Beispiel 8
Produktivität [g Polymer/g Katalysator/Stunde]	3050	4000	4600	2150	140	700
Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen innerhalb der Gesamtpartikel [%]	15	15	15	<5	<1,0	15
Viskosität [η] *)	3,69	3,73	3,82	3,79		
pH-Wert des anorganischen Trägers	7,0	5,5	5,5	5,5	7,5	4,5
Molmassenverteilung [M_w/M_n] **)	2,3	1,9	2,0	2,3	2,3	2,0

*) ermittelt nach DIN ISO 1628-3

**) ermittelt durch Gelchromatographie

Tabelle 3

	Vergleichs- beispiel F	Beispiel 9	Vergleichs- beispiel G	Beispiel 10	Vergleichs- beispiel H	Beispiel 11
Produktivität [g Polymer/g Katalysator/Stunde]	370	2000	2560	3500	1700	2200
Viskosität [η] *)	4,34	4,04	4,20	4,03	3,54	3,82
Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen innerhalb der Gesamtpartikel [%]	<5	15	<5	15	<5	15
pH-Wert des anorganischen Trägers	7,0	5,5	7,0	5,5	7,0	5,5
Molmassenverteilung [M_w/M_n] **)	2,3	1,9	2,2	1,9	2,3	2,0

*) ermittelt nach DIN ISO 1628-3

**) ermittelt durch Gelchromatographie

Aus den Tabellen 1 bis 3 geht u. a. hervor, daß die Verwendung eines anorganischen Trägers mit einem pH-Wert von 1 bis 6 und einem makroskopischen Volumenanteil von Hohlräumen und Kanälen am Gesamtpartikel von 5 bis 30% gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 11 im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen

A bis H zu Polymerisaten mit verringerten xylollöslichen Anteilen führt. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 11 durch eine deutlich erhöhte Produktivität aus.

Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen, enthaltend

- A) einen anorganischen Träger,
- B) mindestens einen Metallocenkomplex,
- C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung und
- D) gegebenenfalls mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems,

wobei als anorganischer Träger ein anorganisches Oxid verwendet wird, welches einen pH-Wert von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt.

2. Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, wobei der anorganische Träger A) einen pH-Wert von 2 bis 5,5 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 8 bis 30% liegt.

3. Katalysatorsysteme nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der anorganische Träger einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 µm und Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 µm aufweist.

4. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei es sich bei dem anorganischen Träger um ein Oxid des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder um ein Oxid eines Metalls der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems handelt.

5. Katalysatorsysteme nach dem Anspruch 4, wobei es sich bei dem anorganischen Träger um Kieselgel (SiO₂) handelt.

6. Katalysatorsysteme nach dem Anspruch 5, wobei das verwendete Kieselgel (SiO₂) sprühgetrocknet ist.

7. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei ein Metallocenkomplex B) des Titans, Zirkoniums oder Hafniums verwendet wird.

8. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei als organische Metallverbindung D) eine Metallverbindung der allgemeinen Formel I verwendet wird,



in der

M¹ ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

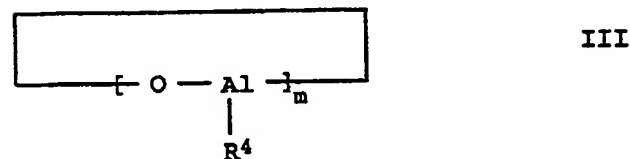
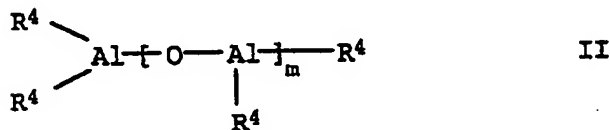
R² und R³ Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M¹ entspricht.

9. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als metalloceniumionenbildende Verbindung C) offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III eingesetzt werden,



wobei R⁴ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C und Drücken von 0,5 bis 3000 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Vorpolymerisation in Suspension oder in flüssigen Monomeren erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als C₂- bis C₁₂-Alk-

1-ene Propylen verwendet.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als C₂- bis C₁₂-Alk-1-en Ethylen verwendet.

15. Polymerisate von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14.

16. Verwendung der Polymerisate von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen gemäß dem Anspruch 15 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

17. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen nach dem Anspruch 15.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -